

D2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/055630 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 5/20, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EPO1/14786

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmelddatum: 14. Dezember 2001 (14.12.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:  
100 63 951.8 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

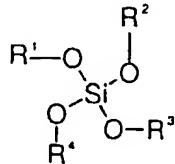
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birkenau (DE). MESZAROS, Ladislaus [DE/DE]; Walter Storck Str. 5, 67112 Mutterstadt (DE). DAMBACH, Stefan [DE/DE]; Kaiserplatz 10a, 67454 Hassloch (DE). FIDORRA, Uwe [DE/DE]; Erlenweg 6, 67157 Wachenheim (DE). BERGEMANN, Marco [DE/DE]; Theodor-Mommisen-Str. 13, 68766 Hockenheim (DE).

(54) Titel: COOLING AGENTS FOR COOLING SYSTEMS IN FUEL CELL DRIVES

(54) Bezeichnung: KÜHLMITTEL FÜR KÜHLSYSTEME IN BRENNSTOFFZELLENANTRIEBEN

WO 02/055630 A1



(57) **Abstract:** The invention relates to antifreeze concentrates for cooling systems in fuel cell drives, from which are produced ready-to-use aqueous cooling agent compositions having a maximum conductivity of 50  $\mu$ s/cm, based on alkylene glycols or the derivatives thereof, and containing orthosilicic acid esters of formula (I) wherein the variables R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are the same or different and represent C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl substituents, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alkenyl substituents, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> hydroxyalkyl substituents, optionally substituted C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl substituents and/or glycol ether substituents of formula (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> wherein R<sup>5</sup> represents hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl and n represents a number between 1 and 5.

(57) **Zusammenfassung:** Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu$ s/cm resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, enthaltend ortho-kieselsäureester (I) formel (I) in der die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyal-Kyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht.

**BEST AVAILABLE COPY**

## Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, welche ortho-Kieselsäureester als Korrosionsinhibitoren enthalten.

10

Brennstoffzellen für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen müssen auch bei niedrigen Außentemperaturen von bis zu etwa -40°C betrieben werden können; ein frostgeschützter Kühlmittelkreislauf ist deshalb unerlässlich.

15

Die Verwendung von bei Verbrennungsmotoren eingesetzten herkömmlichen Kühlerschutzmitteln wäre bei Brennstoffzellen ohne eine vollständige elektrische Isolierung der Kühlkanäle nicht möglich, da diese Mittel wegen der darin als Korrosionsinhibitoren enthaltenen Salze eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit haben, was die Funktion der Brennstoffzelle negativ beeinträchtigen würde.

Die DE-A 198 02 490 (1) beschreibt Brennstoffzellen mit einem frostgeschützten Kühlkreislauf, bei dem als Kühlmittel eine paraffinische Isomerenmischung mit einem Pour Point von kleiner als -40°C verwendet wird. Nachteilig ist jedoch die Brennbarkeit des solchen Kühlmittels.

Aus der EP-A 1 009 050 (2) ist ein Brennstoffzellensystem für Automobile bekannt, bei dem als Kühlmedium Luft verwendet wird. Nachteilig ist dabei allerdings, daß Luft bekanntlich ein schlechterer Wärmeleiter als ein flüssiges Kühlmedium ist.

Die WO 00/17951 (3) beschreibt ein Kühlsystem für Brennstoffzellen, bei dem als Kühlmittel ein reines Monoethylenglykol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1:1 ohne Additive eingesetzt wird. Da wegen fehlender Korrosionsinhibitoren keinerlei Korrosionsschutz gegenüber den im Kühlsystem vorhandenen Metallen vorhanden wäre, enthält der Kühlkreislauf eine Ionenaustauscher-Einheit, um die Reinheit des Kühlmittels zu erhalten und um längere Zeit eine niedrige spezifische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wodurch Kurzschlüsse und Korrosion verhindert werden. Als geeignete Ionenaustauscher werden anionische Harze wie zum Beispiel vom stark alkalischen Hydroxyl-Typ und kationische Harze wie zum Beispiel auf Sulfonsäuregruppen-Basis sowie andere Filtrationseinheiten wie zum Beispiel Aktivkohlefilter genannt.

Der Aufbau und die Funktionsweise einer Brennstoffzelle für Automobile, insbesondere einer Brennstoffzelle mit elektronenleitender Elektrolytmembran ("PEM-Brennstoffzelle", "polymer electrolyte membrane fuel cell") ist in (3) exemplarisch beschrieben, 5 wobei als bevorzugte Metallkomponente im Kühlkreislauf (Kühler) Aluminium bevorzugt wird.

Der Einsatz von Siliziumverbindungen, meistens in Form von Silicaten, als Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für her-10 kömmliche, mit Otto- oder Dieselkraftstoff betriebene Verbrennungsmotoren ist seit langem bekannt, beispielsweise aus: G. Reinhard, "Aktiver Korrosionsschutz in wäßrigen Medien", S. 87-98, expert-Verlag 1995 (ISBN 3-8169-1265-6).

15 Aus der EP-A 105 803 (4) ist die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern neben ionischen Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für Automobile mit herkömmlichen Otto- oder Diesel-Verbrennungsmotoren bekannt.

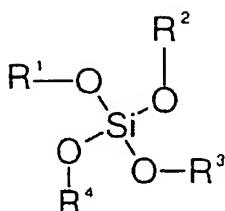
20 Die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern als Korrosionsinhibitoren in Kühlmitteln für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben ist bisher nicht bekannt.

Ein Hauptproblem bei Kühlsystemen in Brennstoffzellenantrieben 25 ist die Aufrechterhaltung einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Kühlmittels, um eine sichere und störungsfreie Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten und dauerhaft Kurzschlüsse und Korrosion zu verhindern.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Zeitdauer für eine niedrige elektrische Leitfähigkeit in einem Kühlsystem auf Basis Alkylenglykol/Wasser, insbesondere wenn es gemäß (3) einen integrierten Ionen austauscher enthält, durch die Zugabe geringer Mengen von ortho-Kieselsäureestern deutlich verlängern 35 lässt; dies bietet für die Praxis den Vorteil, daß sich die Zeitintervalle zwischen zwei Kühlmittelwechseln bei Brennstoffzellenantrieben weiter ausdehnen lassen, was insbesondere im Automobilsektor von Interesse ist.

40 Demgemäß wurden Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellen-antrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu$ S/cm resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten gefunden, welche ortho-Kieselsäureester der allgemeinen 45 Formel (I)

3



### Formel (I)

5

in der die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und  
10 C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyal-  
kyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl- und/oder Gly-  
kolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei  
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl  
1 bis 5 steht, enthalten.

15

Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 1000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, vor allem 40 bis 20 250 Gew.-ppm, aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I resultieren.

Typische Beispiele für erfindungsgemäß verwendeten ortho-Kiesel-säureester (I) sind reine Tetraalkoxysilane wie Tetramethoxysi-lan, Tetraethoxysilan, Tetra(n-propoxy)silan, Tetra(iso-pro-poxy)silan, Tetra(n-butoxy)silan, Tetra(tert.-butoxy)silan, Tetra(2-ethylbutoxy)silan oder Tetra(2-ethylhexoxy)silan, sowie weiterhin Tetraphenoxy-silan, Tetra-(2-methylphenoxy)silan, Tetra-vinyloxy-silan, Tetraallyloxy-silan, Tetra(2-hydroxyethoxy)silan, 30 Tetra(2-ethoxyethoxy)silan, Tetra(2-butoxyethoxy)silan, Tetra(1-methoxy-2-propoxy)silan, Tetra(2-methoxyethoxy)silan oder Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan. Die verwendeten ortho-Kieselsäureester (I) haben vorzugsweise vier gleiche Varia-blen  $R^1$  bis  $R^4$ .

35

In einer bevorzugten Ausführungsform werden ortho-Kieselsäure-ester (I), bei denen die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich sind und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl-, oder Glykolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl 40 bezeichnet und n für die Zahl 1, 2 oder 3 steht, verwendet.

Die genannten ortho-Kieselsäureester (I) sind entweder kommerziell verfügbar oder durch einfache Umesterung eines Äquivalentes Tetramethoxysilan mit vier Äquivalenten des entsprechenden lankettigen Alkohols oder Phenols durch Abdestillieren von Methanol herstellbar.

Aus den Gefrierschutzmittelkonzentraten lassen sich durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , die im wesentlichen aus

5

(a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,

(b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und

10

(c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I

bestehen, herstellen. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 15 100 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

20

(a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,

(b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und

25

(c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, Silizium aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I

bestehen und die durch Verdünnen der genannten Gefrierschutzmittelkonzentraten mit ionenfreiem Wasser erhältlich sind. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 30 100 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen weisen eine anfängliche elektrische Leitfähigkeit 35 von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , insbesondere 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , vorzugsweise 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , vor allem 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , auf. Die Leitfähigkeit wird im Dauerbetrieb des Brennstoffzellenantriebes über mehrere Wochen oder Monate auf diesem niedrigen Niveau gehalten, insbesondere wenn im Brennstoffzellenantrieb ein Kühlsystem mit integriertem Ionenaus-40 tauscher verwendet wird.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen fällt über die Betriebsdauer deutlich langsamer ab als bei nicht mit ortho-Kieselsäureestern additivierten Kühlflüssigkeiten. Der pH-Wert liegt üblicherweise im

Bereich von 4,5 bis 7 bei frischen erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen und kann im Dauerbetrieb bis auf 3,5 abfallen.

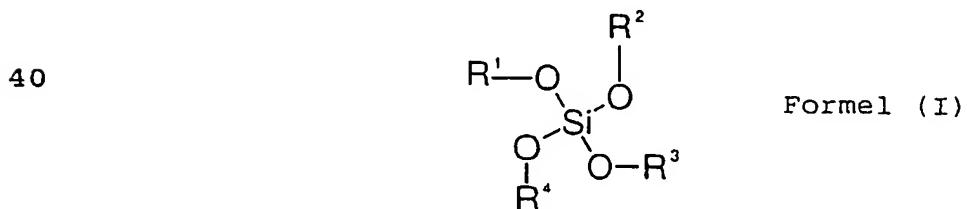
Das zum Verdünnen verwendete ionenfreie Wasser kann reines de-  
5 stilliertes oder bidestilliertes Wasser oder beispielsweise durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser sein.

Das bevorzugte Gew.-Mischungsverhältnis von Alkylenglykol bzw. deren Derivaten zu Wasser in den gebrauchsfertigen wäßrigen Kühl-  
10 mittelzusammensetzungen beträgt 25:75 bis 80:20, insbesondere 35:65 bis 75:25, vorzugsweise 50:50 bis 70:30, vor allem 55:45 bis 65:35. Als Alkylenglykol-Komponente bzw. Derivate hiervon können insbesondere Monoethylenglykol, daneben aber auch Monopropylenglykol, Polyglykole, Glykolether oder Glycerin jeweils  
15 allein oder als Mischungen hieraus verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Monoethylenglykol allein oder Mischungen von Monoethylenglykol als Hauptkomponente, d.h. mit einem Gehalt in der Mischung von mehr als 50 Gew.-%, insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, vor allem von mehr als 95 Gew.-%, mit anderen Alkylengly-  
20 kolen oder Derivaten von Alkylenglykolen.

Die Dosierung der jeweiligen ortho-Kieselsäureester (I) in den gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen errechnet sich aus den obigen Angaben über den auf (I) bezogenen Silizium-  
25 Gehalt.

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate selbst, aus denen die beschriebenen gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen resultieren, lassen sich durch Auflösen der  
30 ortho-Kieselsäureester (I) in Alkylenglykolen oder deren Derivaten, die wasserfrei oder mit einem geringen Gehalt an Wasser (etwa bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%) eingesetzt werden können, herstellen.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I



in der die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht,

zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten..

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der beschriebenen Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von gebrauchsfertigen wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50 µS/cm für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge.

#### Beispiele

20

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Die erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen wurden in dem nachfolgend beschriebenen Test im Vergleich zu einer Kühlmittelzusammensetzung gemäß (3) bezüglich ihrer Eignung für Brennstoffzellenantriebe geprüft:

#### Versuchsbeschreibung:

30

Fünf Aluminium-Prüfmetalle (vakuumgelötetes Al, Bezeichnung: EN-AW 3005, einseitig lotplattiert mit 10 Gew.-% EN-AW 4045; Abmessungen: 58x26x0,35 mm mit einer Bohrung von 7 mm Durchmesser) wurden gewogen, mittels einer Kunstoffschraube mit Mutter und 35 Teflonscheiben nichtleitend verbunden und auf zwei Teflonständern in ein 1 l Becherglas mit Schliff und Glasdeckel gestellt. Anschließend wurden 1000 ml Testflüssigkeit eingefüllt und ein kleiner Stoffsack mit 2,5 g eines Ionenaustauschers (Mischbettharz-Ionenaustauscher AMBERJET UP 6040 RESIN der Firma Rohm + 40 Haas) wurde in die Flüssigkeit gehängt. Das Becherglas wurde mit dem Glasdeckel luftdicht verschlossen, auf 88°C aufgeheizt und die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Testbeginn sowie nach 7 und 42 (bzw. nach 77) Tagen gemessen (Leitfähigkeitsmeßgerät LF 530 45 der Firma WTW/Weilheim). Danach wurde der Test beendet; die Aluminiumproben wurden visuell beurteilt und nach dem Beizen mit

wässriger Chromsäure/Phosphorsäure gemäß ASTM D 1384-94 gravimetrisch ausgewertet.

Die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

5

Tabelle

10	Kühlmittel-Zusammensetzung:	Vergleichsbeispiel (gemäß WO 00/17951): 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 40 Vol.-% Wasser	Beispiel 1: 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 742 Gew.-ppm Tetraethoxy-silan	Beispiel 2: 60 Vol.-% Monoethylenglykol 40 Vol.-% Wasser 3600 Gew.-ppm Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan
15	Elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]			
20	Testbeginn: Nach 7 Tagen: Nach 42 Tagen: Nach 77 Tagen:	2,0 2,3 36,2 ---	0,8 0,8 3,0 ---	2,6 2,2 14,4 18,6
25	pH-Wert Testbeginn: Testende:	6,9 2,9	6,6 4,0	4,7 3,6
30	Aussehen Aluminiumproben nach dem Test:	leicht ange- laufend	angelaufen	angelaufen
35	Gewichtsänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] Nach dem Beizzen: 1 2 3 4 5	- 0,05 - 0,04 - 0,04 - 0,04 - 0,03	- 0,02 - 0,01 - 0,02 - 0,02 - 0,02	- 0,02 - 0,02 - 0,04 - 0,04 - 0,04
40	Mittelwert der 5 Proben	- 0,04	- 0,02	- 0,03
	Lösung nach Testende	gelblich, klar	Farblos, klar	gelblich, klar

Bei der Mischung aus Monoethylenglykol und Wasser entspricht das  
45 Vol.-Verhältnis von 60:40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5:37,5.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 wurden die ortho-Kieselsäureester so dosiert, daß in der Kühlflüssigkeit ein Silizium-Gehalt von jeweils 100 Gew.-ppm vorlag.

5 Die Ergebnisse zeigen, daß auch nach einer ununterbrochenen Versuchsdauer von 42 Tagen bei dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 noch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von weniger als 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  vorlag, während bei dem nicht additivierten Kühlmittel gemäß WO 00/17951 (3) mit einem Anstieg auf fast 40  $\mu\text{S}/\text{m}$  eine deutliche Verschlechterung aufgetreten war. Mit dem gegenüber Beispiel 1 nach 42 Tagen etwas schlechteren erfindungsgemäßen Beispiel 2 lag aber selbst nach einer Testdauer von 72 Tagen die spezifische Leitfähigkeit noch um ca. 50% niedriger als beim Vergleichsbeispiel nach 42 Tagen Testdauer.

15

In keinem Fall trat eine nennenswerte Korrosion an den Aluminium-Proben auf.

20

25

30

35

40

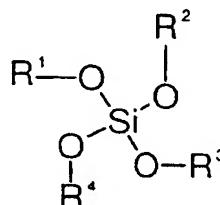
45

## Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, enthaltend ortho-Kieselsäureester der allgemeinen Formel I

10

15



Formel (I)

in der die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht.

2. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm, aus ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I resultieren.

3. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ortho-Kieselsäureester der allgemeinen Formel I, bei denen die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich sind und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-, oder Glykolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n für die Zahl 1, 2 oder 3 steht.

4. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen Mono-ethylenglykol als Alkylenglykol eingesetzt wird.

5. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 4, aus welchen durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wäß-

10

rige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , die im wesentlichen aus

5 (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,  
 10 (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und  
 15 (c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm,  
 Formel I

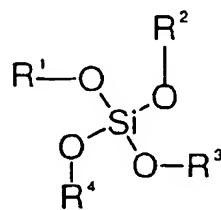
bestehen, resultieren.

6. Gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen für  
 15 Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

20 (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,  
 25 (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser und  
 (c) 2 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise 25 bis 500 Gew.-ppm,  
 Formel I

bestehen, erhältlich durch Verdünnen von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 mit ionenfreiem Wasser.

30 7. Verwendung von ortho-Kieselsäureestern der allgemeinen Formel I



Formel (I)

40 45 in der die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl-, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkyl-, gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl- und/oder Glykolether-Substituenten der Formel -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>5</sup> bedeuten, wobei R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl bezeichnet und n für die Zahl 1 bis 5 steht,

11

zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühl-  
systeme in Brennstoffzellenantrieben auf Basis von Alkylen-  
glykolen oder deren Derivaten.

5 8. Verwendung von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß Anspruch  
7 zur Herstellung von gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittel-  
zusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  
μS/cm für Külsysteme in Brennstoffzellenantrieben.

10

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 01/14786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09K5/20 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 105 803 A (UNION CARBIDE CORP) 18 April 1984 (1984-04-18) cited in the application page 1, line 4 - line 8 page 3, line 25 -page 5, line 5 claims 1,4-6; tables 1,2 ---	1-6
A	US 4 684 475 A (MATULEWICZ WILLIAM N) 4 August 1987 (1987-08-04) example 2; table III claims 1,3,11,13 ---	1-6
A	WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application the whole document ---	7,8
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2002

Date of mailing of the international search report

24/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/EP 01/14786

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 02 490 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 29 July 1999 (1999-07-29) cited in the application the whole document -----	7,8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 01/14786

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0105803	A 18-04-1984	US CA DE EP JP JP JP	4460478 A 1196490 A1 3364204 D1 0105803 A1 1502840 C 59081376 A 63052072 B	17-07-1984 12-11-1985 24-07-1986 18-04-1984 28-06-1989 11-05-1984 17-10-1988
US 4684475	A 04-08-1987	CA	1257085 A1	11-07-1989
WO 0017951	A 30-03-2000	AU WO EP	5723099 A 0017951 A1 1116296 A1	10-04-2000 30-03-2000 18-07-2001
DE 19802490	A 29-07-1999	DE	19802490 A1	29-07-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PT/EP 01/14786

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 C09K5/20 H01M8/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C09K H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 105 803 A (UNION CARBIDE CORP) 18. April 1984 (1984-04-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 4 – Zeile 8 Seite 3, Zeile 25 –Seite 5, Zeile 5 Ansprüche 1,4-6; Tabellen 1,2 ---	1-6
A	US 4 684 475 A (MATULEWICZ WILLIAM N) 4. August 1987 (1987-08-04) Beispiel 2; Tabelle III Ansprüche 1,3,11,13 ---	1-6
A	WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30. März 2000 (2000-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	7,8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilig er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2002	24/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Puetz, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

## **nationales Aktenzelchen**

EP 01/14786

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 198 02 490 A (BALLARD POWER SYSTEMS  ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE))  29. Juli 1999 (1999-07-29)  in der Anmeldung erwähnt  das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	7,8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0105803	A	18-04-1984	US 4460478 A CA 1196490 A1 DE 3364204 D1 EP 0105803 A1 JP 1502840 C JP 59081376 A JP 63052072 B	17-07-1984 12-11-1985 24-07-1986 18-04-1984 28-06-1989 11-05-1984 17-10-1988
US 4684475	A	04-08-1987	CA 1257085 A1	11-07-1989
WO 0017951	A	30-03-2000	AU 5723099 A WO 0017951 A1 EP 1116296 A1	10-04-2000 30-03-2000 18-07-2001
DE 19802490	A	29-07-1999	DE 19802490 A1	29-07-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)